

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-252623

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

C01G 23/00

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 2002-355073

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.2002

(72)Inventor : TORII KOUKO  
KATO SHINICHI  
TONOGAKI TOMOHISA  
KOJIMA MASARU  
TANAKA KENJI

(30)Priority

Priority number : 2001401021

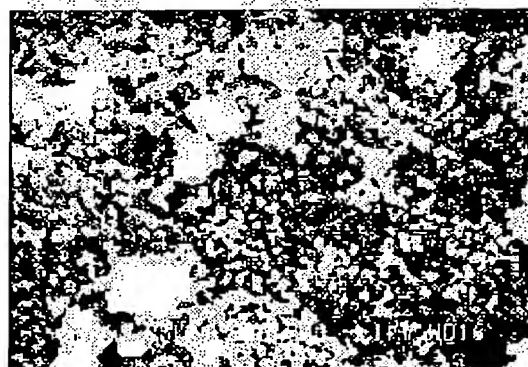
Priority date : 28.12.2001

Priority country : JP

(54) METHOD OF MANUFACTURING COMPOSITE OXIDE POWDER AND COMPOSITE OXIDE POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To economically manufacture a high quality barium titanate excellent in crystallinity.

SOLUTION: A Ba solution is produced by heating Ba (OH)2.8H2O. A cubic BaTiO3 excellent in crystallinity is produced by reacting a TiO2 powder having a specific surface area of  $\geq 250$  m<sup>2</sup>/g with the Ba solution. The cubic BaTiO3 excellent in crystallinity of the fine particle is manufactured by calcining the cubic BaTiO3.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-252623

(P2003-252623A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C 4 G 0 4 7
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 E 0 0 1
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 E 5 E 0 8 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-355073(P2002-355073)

(22) 出願日 平成14年12月6日 (2002. 12. 6)

(31) 優先権主張番号 特願2001-401021(P2001-401021)

(32) 優先日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 島井 宏浩

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72) 発明者 加藤 真一

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 100117477

弁理士 國弘 安俊

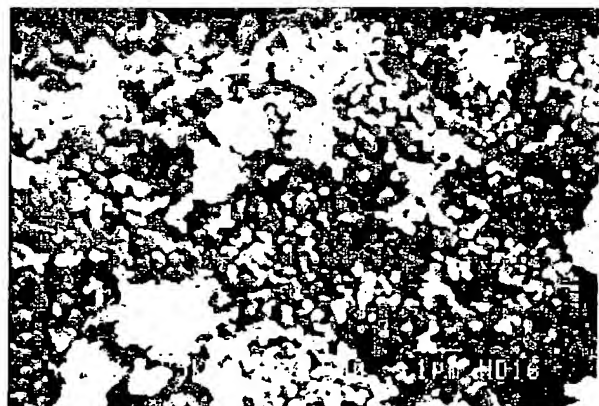
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合酸化物粉末の製造方法、及び複合酸化物粉末

(57) 【要約】

【課題】 微粒で結晶性に優れた高品質なチタン酸バリウム等の複合酸化物を安価に製造することができるようにした。

【解決手段】  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を加熱して  $\text{Ba}$  溶解液を生成し、 $250\text{m}^2/\text{g}$  以上の比表面積を有する  $\text{TiO}_2$  粉末と前記  $\text{Ba}$  溶解液とを反応させて結晶性の優れた立方晶  $\text{BaTiO}_3$  を作製し、斯かる立方晶  $\text{BaTiO}_3$  を仮焼して微粒且つ結晶性に優れた正方晶  $\text{BaTiO}_3$  を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式  $ABO_3$  で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物粉末の製造方法であって、結晶水を含有した A サイト成分を構成する元素の水酸化物を加熱して該 A サイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒子からなる B サイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むことを特徴とする複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 2】 前記水酸化物は水酸化バリウム 8 水和物であり、前記酸化物粉末は酸化チタン粉末であることを特徴とする請求項 1 記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 3】 一般式  $ABO_3$  で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物粉末の製造方法であって、A サイト成分を構成する元素の水酸化物無水塩と所定量の水とを混合して A サイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒子からなる B サイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むことを特徴とする複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 4】 前記所定量の水は、前記水酸化物が結晶水を含有した場合における該結晶水と同等の水量であることを特徴とする請求項 3 記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 5】 前記水酸化物は水酸化バリウム無水塩であり、前記酸化物粉末は酸化チタン粉末であることを特徴とする請求項 3 又は請求項 4 記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 6】 前記所定の超微粒子は、比表面積が  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 7】 前記 A サイト成分と前記 B サイト成分との比 A/B がモル比で  $0.990 \sim 1.010$  となるように、前記水酸化物及び前記酸化物粉末の秤量を調整することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 8】 前記反応工程は、大気圧下で実行することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 9】 前記反応工程は、超音波を照射する照射工程を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 10】 前記照射工程を経て生成された反応合成物の比表面積は、 $60 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求項 9 記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 11】 前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項 12】 前記反応合成物を溶媒に分散する分散

工程と、該分散工程で分散された前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程とを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載の複合酸化物粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は複合酸化物粉末の製造方法、及び複合酸化物粉末に関し、より詳しくは、誘電体セラミックス等の電子材料に使用される複合酸化物粉末の製造方法、及び該製造方法を使用して製造された複合酸化物粉末に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年における積層コンデンサの小型大容量化の進展に伴い、誘電体素子の薄層化が進んでいる。この種の薄層積層コンデンサを製造するためには、誘電体セラミックスの結晶粒を小さくして粒成長を抑制しなければならない、そのためにはセラミック原料である複合酸化物が微粒で且つ結晶性の高いことが要求される。

【0003】そして、この種の複合酸化物の代表的なものとしてチタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 粉末が知られているが、斯かる  $BaTiO_3$  粉末の製造方法としては、従来より、湿式合成法と呼称される方法が知られている（非特許文献 1）。

【0004】該非特許文献 1 では、まず、水酸化バリウム 8 水和物 ( $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ) と 95% 程度の水を含んだゲル状の酸化チタン ( $TiO_2$ ) とを炭酸ガスを遮断して機械的に摩砕混合し、両者を反応させた後、反応生成物中の沈殿を分離する。次いで、これに酢酸 (6N) を加えて  $50^\circ\text{C}$  に加熱し、これにより未反応の  $Ba(OH)_2$  と副生する  $BaCO_3$  及び  $Ba_2TiO_4$  を溶解抽出し、沈殿物を水洗・乾燥して  $BaTiO_3$  を得ている。

【0005】また、他の従来技術としては、チタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを強アルカリ水溶液中で反応させて  $BaTiO_3$  微粒子を製造する加水分解法が提案されている（特許文献 1）。

【0006】該特許文献 1 では、 $TiCl_4$  等のチタン化合物を加水分解して得られた加水分解生成物と、 $Ba(NO_3)_2$  とを水素イオン指数 pH が 13.0 以上の KOH や NaOH 等の強アルカリ水溶液中で反応させ、これにより立方晶  $BaTiO_3$  を得ている。

【0007】また、その他の  $BaTiO_3$  粉末の製造方法としては、従来より、粉砕法、水熱合成法、ゾルゲル法、アルコキシド水酸化物法 (Alkoxide-Hydroxide Route) が知られている。

【0008】粉砕法は、安価に微粒原料を得るのに適した方法であり、 $BaCO_3$  と  $TiO_2$  との混合スラリーをボールミルやサンドミル等の粉砕機で機械的に粉砕し、微粒化、均一化した後、乾燥・仮焼して  $BaTiO_3$  を得る。

10

20

30

40

50

【0009】水熱合成法は、例えば、チタン源として比表面積が大きく活性で多くのOH基を含有した含水酸化チタン ( $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ ) を、予め $\text{TiCl}_4$ や $\text{Ti}$ アルコキシドの加水分解を介して調製し、該含水酸化チタンを $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と共にオートクレーブ中で加熱することで高温高压下とし、 $\text{Ba}^{2+}$ の $\text{TiO}_2$ 中への拡散を促進して $\text{BaTiO}_3$ を合成する。

【0010】ゾルーゲル法は、チタン化合物とバリウム化合物とを直接反応させる方法であって、チタンアルコキシドとバリウムアルコキシドの混合溶液から出発する  
10 方法や、1分子内でチタンとバリウムを化学量論比で有するようなアルコキシド前駆体溶液から出発する方法が知られている。

【0011】アルコキシド水酸化物法は、チタン源としてチタンアルコキシドを使用し、該チタンアルコキシドを $\text{Ba}^{2+}$ 溶液中で加水分解させ、 $\text{BaTiO}_3$ を製造している。すなわち、チタンアルコキシドを $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中で加水分解させた場合、反応開始時にはアルコキシド溶液が直ちに白濁することから、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液中で、まず $\text{TiO}_2$  (または $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$ ) を形成し、その後 $\text{Ba}^{2+}$ との反応により $\text{BaTiO}_3$ を生成する方法であり、水熱合成法と同様、 $\text{Ba}^{2+}$ を $\text{TiO}_2$ 中に拡散させることによって $\text{BaTiO}_3$ が生成される。  
20

【0012】

【特許文献1】特公平3-39014号公報

【非特許文献1】久保輝一郎、加藤誠軌、藤田恭、「チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) の湿式合成法」、社団法人日本化学会、工業化学雑誌71巻1号(1968)、  
p. 114-118

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記非特許文献1では、未反応の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と沈殿生成物とを分離する必要があり、しかも副生成物として生成される $\text{BaCO}_3$ や $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ を溶解抽出して $\text{BaTiO}_3$ と分離しなければならず、生産工程が煩雑であり、また、副生成物として $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ を含む可能性があることから、 $\text{BaTiO}_3$ は結晶として不完全であると考えられる。

【0014】しかも、95%の水分を含有した $\text{TiO}_2$ を使用しているため、 $\text{TiO}_2$ の濃度が低く、このため、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ との合成反応が促進され難いという問題点がある。  
40

【0015】また、上記非特許文献1では、酢酸のような酸性溶液で溶解処理を行っていることから、結晶が損傷を受けたり、或いは $\text{Ba}^{2+}$ が溶出して $\text{BaTiO}_3$ の構成モル比が変動する虞がある。

【0016】また、上記特許文献1では、水素イオン指数pHが13.0以上の強アルカリ水溶液中でチタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを反応させ  
50

ているため、KやNa等のアルカリ金属が $\text{BaTiO}_3$ に固着してしまう虞がある。このため $\text{BaTiO}_3$ の生成後に洗浄処理を行っても不純物が数百ppm程度残留し、このような不純物が絶縁抵抗値等の不良原因となるため、薄層化が進んだ現在の誘電体セラミックス原料としては不適当である。

【0017】また、上記粉砕法では、ボールミル等に内  
有されたジルコニア等の粉砕媒体が製品である $\text{BaTiO}_3$ 中に混入する虞があり、高純度な $\text{BaTiO}_3$ 粉末を得ることは困難である。しかも、この粉砕法では、比較的大きな粒径を有する $\text{BaCO}_3$ や $\text{TiO}_2$ を摩砕しているため、微粒化にも限界がある。すなわち、粒度分布も広がって粒成長が不均一となり、このためセラミックス粒子の粒径を所望の微粒且つ均一に揃えることが困難であるという問題点がある。

【0018】さらに、上記水熱合成法では、大規模な装置が必要となり、また製造工程もバッチ処理となるため作業性や生産効率が悪く、コストダウンにも限界があり、高価なものとなる。

【0019】また、上記ゾルーゲル法では、約400℃で仮焼することにより、立方晶 $\text{BaTiO}_3$ を得ることができるが、バリウムアルコキシドは大気中の水分と激しく反応して発煙してしまうため、乾燥雰囲気で行わなければならない、また出発原料であるアルコキシド類は高価であるという問題点がある。

【0020】さらに、上記アルコキシド水酸化物法は、チタンアルコキシドを $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中に溶解させてチタン酸バリウムの合成反応を遂行しているが、斯かる合成反応を完結させるためには過剰な $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を必要とするか、或いはアルカリ源として $\text{NaOH}$ や $\text{KOH}$ を添加する必要がある。  
30

【0021】したがって、過剰の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を使用した場合は、前記合成反応後にも溶液中に $\text{Ba}^{2+}$ が残存し、このため $\text{BaTiO}_3$ の組成制御が困難となり、しかもバリウムの回収設備が必要となる。

【0022】また、 $\text{NaOH}$ や $\text{KOH}$ を添加した場合も前記合成反応後の溶液中に $\text{Na}^+$ や $\text{K}^+$ が残存するため、 $\text{BaTiO}_3$ 中に不純物としてNaやKが混入し、高純度な $\text{BaTiO}_3$ を得ることができない。

【0023】しかも、アルコキシドの加水分解に伴って生成されるアルコールは有機溶媒であり、危険物に該当するため、防爆設備が必要となってコスト高を招くという問題点がある。

【0024】本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、微粒で結晶性に優れた高品質なチタン酸バリウム等の複合酸化物を安価に製造することができる複合酸化物粉末の製造方法、及び複合酸化物粉末を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、簡単な方

法で微粒且つ結晶性に優れたチタン酸バリウム粉末を得るべく鋭意研究した結果、結晶水を含有した水酸化バリウム8水和物 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) を加熱して溶解させることにより、反応活性で高濃度のバリウム溶解液を生成することができ、さらに該溶解液と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 粉末とを反応させることにより、高純度な微粒子  $\text{BaTiO}_3$  粉末を容易に製造することができるという知見を得た。しかも、斯かる知見は  $\text{BaTiO}_3$  と類似の複合酸化物に適用を拡大することができると考えられる。

【0026】本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る複合酸化物粉末の製造方法は、一般式  $\text{ABO}_3$  で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物粉末の製造方法であって、結晶水を含有したAサイト成分を構成する元素の水酸化物を加熱して該Aサイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒子からなるBサイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むことを特徴としている。

【0027】そして、複合酸化物粉末として  $\text{BaTiO}_3$  粉末を製造する場合は、水酸化物として  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を使用することができ、超微粒の酸化物粉末として  $\text{TiO}_2$  粉末を使用することができる。

【0028】すなわち、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記水酸化物は  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  であり、前記酸化物粉末は  $\text{TiO}_2$  粉末であることを特徴としている。

【0029】また、結晶水を含有した前記水酸化物を加熱処理する代わりに、結晶水と同等の量の水と水酸化物の無水塩とを混合して溶解液を生成しても、上記作用効果を奏することができる。

【0030】すなわち、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、一般式  $\text{ABO}_3$  で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物粉末の製造方法であって、Aサイト成分を構成する元素の水酸化物無水塩と所定量の水とを混合してAサイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒からなるBサイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むことを特徴とし、さらに前記所定量の水は、前記水酸化物が結晶水を含有した場合における該結晶水と同等の水量であることを特徴としている。

【0031】そして、複合酸化物粉末としての  $\text{BaTiO}_3$  粉末を製造する場合は、水酸化物として  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  を使用することができ、超微粒の酸化物粉末として  $\text{TiO}_2$  粉末を使用することができる。

【0032】すなわち、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記水酸化物は  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  であり、前記酸化物粉末は  $\text{TiO}_2$  粉末であることを特徴とするのも好

ましい。

【0033】また、最終生成物である複合酸化物粉末が超微粒且つ高結晶であるためには、素材となる酸化物粉末が超微粒で結晶性に優れていることが要求される。

【0034】そして、本発明者らが鋭意研究を進めたところ、比表面積が  $250\text{m}^2/\text{g}$  以上の酸化物粉末を素材として使用することにより、仮焼前の乾燥粉末状態で異相の生成を極力回避することができ、これにより超微粒で結晶性に優れた複合酸化物粉末を製造することができるという知見を得た。

【0035】そこで、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記所定の超微粒子は、比表面積が  $250\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴としている。

【0036】また、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記Aサイト成分と前記Bサイト成分との比  $A/B$  が、モル比で  $0.990 \sim 1.010$  となるように、前記水酸化物及び前記酸化物粉末の秤量を調整することを特徴としており、これにより不純物の混入度合の少ない高純度な複合酸化物粉末を製造することができる。

【0037】また、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記反応工程を、大気圧で実行することを特徴としており、これにより大規模な特殊装置を要することもなく、所望の複合酸化物粉末を低価格で製造することができる。

【0038】また、本発明者らの実験結果により前記反応工程で超音波照射を行うことにより、仮焼前段階で比表面積が  $60 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$  からなるより一層微粒化された反応合成物を生成することができることが判明した。

【0039】そこで、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記反応工程が、超音波を照射する照射工程を含むことを特徴とし、前記照射工程を経て生成された反応合成物の比表面積が、 $60 \sim 100\text{m}^2/\text{g}$  であることを特徴としている。

【0040】そして、前記反応合成物に仮焼処理を施すことにより、超微粒で結晶性に優れた複合酸化物粉末を製造することができる。

【0041】すなわち、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程を含むことを特徴としている。

【0042】さらに、本発明者らの更なる鋭意研究の結果、前記反応合成物を溶媒に分散させた後、所定温度以上の高温で仮焼することにより、結晶軸の  $c$  軸と  $a$  軸との比、すなわち軸比  $c/a$  をより一層向上させることができることが判った。

【0043】そこで、本発明の複合酸化物粉末の製造方法は、前記反応合成物を溶媒に分散する分散工程と、該分散工程で分散された前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程とを含むことを特徴としている。

10

20

30

40

50

【0044】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を図面を参照しながら詳説する。

【0045】図1は本発明に係る複合酸化物粉末の製造方法の一実施の形態としてのBaTiO<sub>3</sub>の製造方法を示すブロック工程図である。

【0046】まず、ペロブスカイト構造（一般式ABO<sub>3</sub>）において、Aサイト成分を構成するBaの水酸化物であって且つ結晶水を含有するものとして、Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを準備し、また、Bサイト成分を構成するTiの酸化物粉末として、比表面積Swが250m<sup>2</sup>/g以上のTiO<sub>2</sub>粉末を準備する。

【0047】ここで、比表面積Swが250m<sup>2</sup>/g以上のTiO<sub>2</sub>粉末を準備したのは以下の理由による。

【0048】250m<sup>2</sup>/g未満のTiO<sub>2</sub>粉末を使用した場合は、仮焼前の未仮焼段階でBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>やBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の異相が生成され、したがって、仮焼前の未仮焼段階で結晶性に優れた立方晶BaTiO<sub>3</sub>を得ることができず、このため仮焼処理を施しても微粒且つ高結晶の正方晶BaTiO<sub>3</sub>を得ることができなくな

る。

【0049】そこで、本実施の形態では、比表面積Swが250m<sup>2</sup>/g以上のTiO<sub>2</sub>粉末を使用し、これにより仮焼後には微粒且つ高結晶の正方晶BaTiO<sub>3</sub>を確実に得ることができるようになっている。

【0050】尚、TiO<sub>2</sub>の結晶構造はルチル型構造、アナターゼ型構造のいずれであってもよいが、ルチル型構造のTiO<sub>2</sub>を使用した場合は、未反応のTiO<sub>2</sub>が残留する虞があるため、アナターゼ型構造のTiO<sub>2</sub>を使用するのが好ましい。

【0051】このようにBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O及びTiO<sub>2</sub>粉末を準備した後、混合処理工程1に進む。

【0052】混合処理工程1は、溶解液生成工程1aと反応工程1bとに区分される。

【0053】溶解液生成工程1aでは、合成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1となるようにBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O及びTiO<sub>2</sub>を秤量し、これら秤量物を容器に投入して混合し、所定温度（例えば、60～110℃）で加熱処理を施し、Ba溶解液を生成する。

【0054】すなわち、Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O中には結晶水（8水和物）が含有されているため、前記加熱処理を行うと結晶水の水分量のみでBaが溶解し、Ba<sup>2+</sup>を含有した反応活性な高濃度のBa溶解液が生成される。

【0055】そして、反応工程1bでは、Ba溶解液とTiO<sub>2</sub>とを大気圧下で反応させ、これにより所定時間（例えば、約1時間）経過後にはスラリー状のBaTiO<sub>3</sub>（反応合成物）が生成される。

【0056】すなわち、溶解液生成工程1a及び反応工

程1bは連続的に進行し、化学式（1）に示すようにBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>OとTiO<sub>2</sub>とから、スラリー状のBaTiO<sub>3</sub>が生成される。

【0057】Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O+TiO<sub>2</sub>→BaTiO<sub>3</sub>+9H<sub>2</sub>O…（1）ところで、BaTiO<sub>3</sub>の合成反応経路としては、図2に示すような合成経路（以下、合成経路（1）という）と、図3に示すような合成経路（以下、合成経路（2）という）とが存在することが知られている（J. O. Eckert Jr, et al., J. Am. Ceram. Soc., 79[11]2929-39(1996)）。

【0058】すなわち、合成経路（1）は、均一核生成反応（a）と不均一核生成反応（b）とが並列的に進行してTiO<sub>2</sub>がBa溶解液中に溶解し、BaTiO<sub>3</sub>を生成し、合成経路（2）は、TiO<sub>2</sub>粒子内部へのBaの拡散によりBaTiO<sub>3</sub>を生成する。

【0059】そして、TiO<sub>2</sub>の溶解度は低くBaTiO<sub>3</sub>の臨界過飽和度が高いため、BaTiO<sub>3</sub>が核生成した後の粒子成長は極めて遅く、したがって反応初期には合成経路（1）が優先的に進行し、反応後期には合成経路（2）が優勢になると考えられる。

【0060】しかし、本実施の形態では、250m<sup>2</sup>/g以上の大きな比表面積Swを有するTiO<sub>2</sub>粉末を使用しているので、TiO<sub>2</sub>の溶解は速やかに進行し、その結果、粒子成長に必要な沈殿種が十分に供給され、合成反応は合成経路（1）により略完了する。

【0061】尚、TiO<sub>2</sub>の比表面積Swが大きくなるに伴いTiO<sub>2</sub>の溶解は速やかに進行することから、TiO<sub>2</sub>の比表面積Swは大きければ大きい程、合成経路（1）の合成反応は速やかに完了してBaTiO<sub>3</sub>が生成される。したがって、比表面積Swは少なくとも250m<sup>2</sup>/g以上であればよく、上限値は特に限定されるものではない。

【0062】次に、スラリー作製工程2に進み、反応工程1bで生成された反応合成物としてのBaTiO<sub>3</sub>を粉碎媒体が内有されたサンドミルに投入し、上記所定温度（例えば60～110℃）の加熱状態を維持したまま混合粉碎し、スラリーを作製し、排出する。

【0063】次いで、乾燥工程3に進み、排出したスラリーを所定温度（例えば、200℃）に加熱したオープン中に入れて水分を蒸発乾燥させ、これにより比表面積球相当径が約20nmのBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製する。

【0064】そして、続く仮焼工程4では、900℃～1000℃で約2時間仮焼し、これにより粒子は粒成長して、比表面積球相当径は100～350nm程度となり、結晶系が変化して正方晶系の高純度で超微粒のBaTiO<sub>3</sub>粉末を得る。

【0065】このようにして製造されたBaTiO<sub>3</sub>粉末は、結晶軸のc軸とa軸の軸比c/aが、1.0068～1.0092の正方晶系を有し、異相が少なく結晶性に優れたものとなる。

10

20

30

40

50

【0066】また、上記BaTiO<sub>3</sub>粉末は、Aサイト成分であるBaとBサイト成分であるTiとのモル比Ba/Tiが0.990~1.010となり、不純物の混入の少ない高純度なBaTiO<sub>3</sub>粉末を得ることができる。

【0067】また、本実施の形態では、反応活性で高濃度のBa溶解液を調製することにより、十分に高濃度な水酸化物イオンが得られ、したがってアルカリ金属等の元素の添加を要することなくBaTiO<sub>3</sub>粉末を製造することができる。

【0068】また、本実施の形態では危険物に該当するアルコキシドや過剰のアルカリを使用する必要がなく、したがってアルコキシド水酸化物法のような防爆設備も不要であり、また60~110℃程度の低温で加熱処理を行ない、かつ大気圧下で反応処理を行うことができるので、水熱合成法のような耐圧設備も不要であり、安価に製造することができる。

【0069】このように本実施の形態では、Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oと超微粒のTiO<sub>2</sub>粉末とを加熱下、反応させることにより、異相を含むこともなく結晶性に優れた超微粒のBaTiO<sub>3</sub>を低価格で容易に得ることができる。

【0070】しかも、本実施の形態では製造工程が簡素であるため、容易に工程の連続化を図ることもでき、生産効率も良い。すなわち、量産性にも優れ、高品質のBaTiO<sub>3</sub>粉末を安価に大量に合成することができる。

【0071】尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では、結晶水を含有したBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを加熱溶解させて反応活性な高濃度のBa溶解液を生成しているが、前記結晶水と同等の量の水と水酸化バリウム無水塩(Ba(OH)<sub>2</sub>)とを混合させることによっても、反応活性な高濃度のBa溶解液を生成することができ、上述と同様の高結晶且つ微粒なBaTiO<sub>3</sub>粉末を生成することができる。

【0072】また、上記実施の形態では、反応工程1bで、Ba溶解液とTiO<sub>2</sub>とを反応させてスラリー状のBaTiO<sub>3</sub>(反応合成物)を生成しているが、さらに、前記スラリー状のBaTiO<sub>3</sub>を攪拌する一方で、周波数10~30kHzの超音波を前記スラリー状のBaTiO<sub>3</sub>に照射して反応合成物を生成するのも好ましく、斯かる超音波の照射により、仮焼前の段階において、異相を含むこともなく、比表面積Swが60~100m<sup>2</sup>/gのより一層微粒化された立方晶BaTiO<sub>3</sub>を得ることができる。

【0073】さらに、上記実施の形態では、BaTiO<sub>3</sub>粉末を製造する方法について詳述したが、斯かるBaTiO<sub>3</sub>粉末と同様のペロブスカイト構造を有する複合酸化物、例えばSrTiO<sub>3</sub>や(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>等にも適用することが可能である。

【0074】

【実施例】次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0075】〔第1の実施例〕本発明者らは、まずBaTiO<sub>3</sub>の合成反応経路を検証した。

【0076】すなわち、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>(反応合成物)のBaとTiのモル比Ba/Tiが1となるように、比表面積Swが330m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>及びBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを夫々57.342g、202.88g秤量し、温度70℃に加熱した容器に秤量物を投入し、大気圧下で1時間加熱して反応させ、BaTiO<sub>3</sub>の生成過程を観察した。

【0077】図4~図6はBaTiO<sub>3</sub>への合成反応過程における結晶状態を透過型電子顕微鏡(TEM)で撮影した写真である。

【0078】すなわち、図4は、秤量物を容器に投入し、反応を開始してから5分経過したときの結晶状態をTEMで倍率79万倍で撮影したものである。また、図5及び図6は、図4の○部で示す分析領域について、反応開始後30分及び60分経過したときの結晶状態をTEMで倍率39万倍で撮影したものである。

【0079】図4~図6から、当初は粒径が5nm程度のTiO<sub>2</sub>粉末が、反応の進行に伴い大きくなって20nm程度の粒径を有するBaTiO<sub>3</sub>になることが分かった。

【0080】また、EDX(エネルギー分散型X線回折装置)でBaとTiのモル比Ba/Tiを測定したところ、反応を開始してから5分後はモル比Ba/Tiが6/29であるが(図4)、反応を開始してから30分後にはモル比Ba/Tiが19/20と略等モルとなっていることが分かった(図5)。

【0081】合成経路としては、〔発明の実施の形態〕の項で記載したように、図2に示す合成経路(1)と、図3に示す合成経路(2)とがあるが、これら一連の反応過程(図4~図6)における粒子は全て単結晶を示しており、Baが一部拡散したような粒子は見当たらず、これらのことから合成経路(1)の反応遂行により合成反応は殆ど完了していると推認される。

【0082】〔第2の実施例〕次に、本発明者らは、第1の実施例のようにして生成したスラリー状のBaTiO<sub>3</sub>(反応合成物)と、粉碎媒体である1mmφのPSZ(Partial Stabilized Zirconia; 部分安定化ジルコニア)800gとを卓上型サンドミルに投入し、加熱温度を70℃に維持しつつ、回転速度9/s<sup>-1</sup>(回転数540rpm)で1時間混合して湿式粉碎し、スラリーを作製した。そしてその後、スラリーを排出して200℃に加熱したオープン中に搬送し、該オープン中で水分を蒸発乾燥させ、固形物状にした後、温度900℃、950℃、1000℃で夫々2時間焼成処理を施し、BaTiO<sub>3</sub>粉末(仮焼粉末)を得た(実施例1)。尚、得られたBaTiO<sub>3</sub>粉末中のBaとTiとのモル比Ba/Tiを蛍光X線分析(XRF)で測定したところ0.



998であった。

【0083】次に、本発明者らは、実施例1のBaTiO<sub>3</sub>粉末について各仮焼温度毎にBET法で比表面積Swを測定し、該比表面積Swから比表面積球相当径Dを算出した。また、粉末X線回折法(XRD)でX線回折を行い、その分析結果に基づいて結晶軸のc軸とa軸と\*

仮焼温度 (°C)	モル比 A/B	軸比 c/a	比表面積Sw (m <sup>2</sup> /g)	比表面積球相当径D (nm)
未仮焼 (200°C乾燥品)	0.998	1.0000	47.61	21.0
900	0.998	1.0075	7.31	137
950	0.998	1.0082	5.69	176
1000	0.998	1.0088	3.88	258

この表1から明らかなように、未仮焼品のBaTiO<sub>3</sub>は比表面積Swが47.61m<sup>2</sup>/gで比表面積球相当径Dが21.0nmと小さく、軸比c/aも1.000と立方晶系である。

【0086】そして、仮焼することにより粒成長が生じて粒径が大きくなり、また斯かる粒径が大きくなるのに伴ない、軸比c/aも大きくなり、結晶系は立方晶系から正方晶系に転移していることが分かる。

【0087】図7～図10は未仮焼品(200°C乾燥品)、900°C仮焼品、950°C仮焼品、1000°C仮焼品の夫々の状態を走査型電子顕微鏡(SEM)で撮影した写真である。

【0088】この図7～図10に示すように仮焼温度が高くなると、粒成長が進行して粒径が大きくなっていくのが分かる。

【0089】図11はX線回折の測定結果を示す特性図であって、横軸は回折角2θ(°)、縦軸は強度(任意単位)である。また、図中、△印は反応過程において副生成物として生じうるBaCO<sub>3</sub>、■印は、BaTiO<sub>3</sub>よりもBa成分に富んだBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>を夫々示している。

【0090】この図11から明らかなように、未仮焼品でも立方晶BaTiO<sub>3</sub>のピークが生じており、したがって70°Cの低温で合成しても結晶性に優れた立方晶BaTiO<sub>3</sub>を生成することができ、また、BaCO<sub>3</sub>やBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>等の異相はほとんど副生しないことが分かる。

【0091】すなわち、粉砕法等の従来の合成法とは異なり、本実施例では仮焼前の未仮焼段階で超微粒の結晶性に優れた立方晶BaTiO<sub>3</sub>を合成することができ、その結果仮焼後には微粒且つ高結晶性の正方晶BaTiO<sub>3</sub>の粉末を得ることができる。

【0092】次に、本発明者らは、水熱合成法を使用して比較例1のBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製し、また、アルコキシド水酸化物法を使用して比較例2のBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製し、上記実施例及び比較例1、2のBaTiO<sub>3</sub>の粒径と軸比c/aとの関係を調べた。

\*の軸比c/aを算出した。尚、上記200°Cで乾燥させた200°C乾燥品(未仮焼品)についても、上述と同様の測定を行った。

【0084】表1はその測定結果を示す。

【0085】

【表1】

【0093】比較例1のBaTiO<sub>3</sub>粉末は、具体的には以下のようにして作製した。

【0094】まず、10mlの純水に0.01モルのNaOHを溶解させてNaOH水溶液を作製し、次いで、2.5mlのBaCl<sub>2</sub>又はBa(OH)<sub>2</sub>と、2.5mlのTiO<sub>2</sub>とを前記NaOH水溶液に添加した。その後、オートクレーブ内で加熱し、温度250°C、圧力5MPaの高温高圧下で反応させ、沈殿物を濾過した後、純水で洗浄した。

【0095】尚、生成物をXRDでX線回折を行ったところ、未反応のTiO<sub>2</sub>及びBaCO<sub>3</sub>は検出されなかった。

【0096】そしてこの後、BaCl<sub>2</sub>を用いて一週間反応させ、粒径50nmの正方晶BaTiO<sub>3</sub>を作製し、その後900°C、950°C、1000°Cで夫々仮焼し、これにより比較例1のBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製した。

【0097】また、比較例2のBaTiO<sub>3</sub>粉末は、以下のようにして作製した。

【0098】まず、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>(反応生成物)のBaとTiのモル比Ba/Tiが1となるように、温度60°Cに維持した2.5×10<sup>3</sup>mol/m<sup>3</sup>のTi[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>(チタンイソプロポキシド)にBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oの粉末を投入し、激しく攪拌した。Ba(OH)<sub>2</sub>の溶解により溶液が均一になった後、3分経過後に溶液が白濁してゲル化した。尚、このゲル化したスラリー状溶液の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、380cm<sup>-1</sup>、570cm<sup>-1</sup>に吸収帯が確認され、これによりゲル中にペロブスカイト型構造を有する化合物が生成していることが分かった。

【0099】次いで、前記スラリー状溶液を温度150°Cに加熱したオープン中で2時間乾燥し、粒径48nmのBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製した。尚、BaTiO<sub>3</sub>粉末をXRFでX線回折を行ったところ、モル比Ba/Tiは0.998、比表面積Swは45m<sup>2</sup>/gであった。そして、その後900°C、950°C、1000°Cで夫々

仮焼し、これにより比較例2のBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製した。

【0100】図12は各仮焼後のBaTiO<sub>3</sub>の粒径と軸比c/aとの関係を比較例と共に示した特性図であって、図中、○印が実施例1、◆印は比較例1、□印は比較例2を示している。

【0101】この図12から明らかなように、実施例1は比較例1に比べて軸比c/aも高く、微粒であって結晶性に優れた正方晶BaCO<sub>3</sub>を得ることのできる事が分かる。

【0102】また、比較例2のようなアルコキシド水酸化物法は、実施例1よりも微粒で結晶性が良好であるが、TiO<sub>2</sub>に対するBa(OH)<sub>2</sub>の使用量をモル比で2~3倍としなければならず、TiO<sub>2</sub>に対し過剰のBa(OH)<sub>2</sub>を使用する必要がある。

【0103】これに対し、実施例1ではTiO<sub>2</sub>とBa(OH)<sub>2</sub>との使用量は略等モルで反応が完結し、これにより過剰なBa(OH)<sub>2</sub>を使用する必要もなく、したがって前記合成反応後にも溶液中にBa<sup>2+</sup>が残存することなく、BaTiO<sub>3</sub>の組成制御も容易であり、低コストで製造することができる。

【0104】〔第3の実施例〕本発明者らは、比表面積Swの異なるTiO<sub>2</sub>粉末を使用してBaTiO<sub>3</sub>粉末を作製し、X線回折を行って異相の生成有無を調べた。

【0105】まず、比表面積Swが250m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を用意し、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1となるように、これらTiO<sub>2</sub>粉末及びBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを夫々62.410g及び119.77g秤量した。

【0106】次いで、この秤量物と1mmφのPSZ800gとを卓上型サンドミルに投入し、第2の実施例と同様、加熱温度を70℃に維持しつつ、回転速度9/s<sup>-1</sup>で1時間混合して湿式粉碎し、スラリーを作製した。そしてその後、スラリーを排出して200℃に加熱したオープン中に搬送し、該オープン中で水分を蒸発乾燥させ、実施例11の固形物状BaTiO<sub>3</sub>を作製した。

【0107】同様に、比表面積Swが300m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を用意し、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1となるように、これらTiO<sub>2</sub>粉末及びBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを夫々189.28g及び56.898g秤量し、実施例11と同様の方法・手順で実施例12の固形物状BaTiO<sub>3</sub>を作製した。

【0108】さらに、同様に、比表面積Swが330m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を用意し、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1となるように、これらTiO<sub>2</sub>粉末及びBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを夫々202.01g及び56.

898g秤量し、実施例11と同様の方法・手順で実施例13の固形物状BaTiO<sub>3</sub>を作製した。

【0109】さらに、比表面積Swが240m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を用意し、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1となるように、これらTiO<sub>2</sub>粉末及びBa(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを夫々75.721g及び270.51g秤量し、実施例11と同様の方法・手順で比較例11の固形物状BaTiO<sub>3</sub>を作製した。

10 【0110】次に、実施例11~13及び比較例11のBaTiO<sub>3</sub>について、XRDでX線回折を行った。

【0111】図13はX線回折の測定結果を示す特性図であって、横軸は回折角2θ(°)、縦軸は強度(任意単位)である。また、図中、波形図のピーク上に示す△印、■印、□印は異相の生成を示しており、△印はBaCO<sub>3</sub>、■印はBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>、□印はBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を夫々示している。例えば、比較例11では回折角2θが25°、及び28°近辺で2個の急峻なピークが生じ、そのピークの上方に□印が記されているが、これは当該ピークでBaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の異相が生成されていることを示している。同様に比較例11では回折角2θが29°近辺で急峻なピークが生じ、そのピークの上方に■印が記されているが、これは当該ピークでBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>の異相が生成されていることを示している。

【0112】この図13から明らかなように、比較例11(比表面積Swが240m<sup>2</sup>/g)では、回折角2θが20~60°の広い範囲でBaCO<sub>3</sub>、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及びBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>の異相が生じているのに対し、実施例11~13(比表面積Swが250~330m<sup>2</sup>/g)では、BaCO<sub>3</sub>の異相は若干認められるものの、BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、及びBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>の生成は認められず、したがって、比表面積Swが少なくとも250m<sup>2</sup>/g以上のTiO<sub>2</sub>粉末を使用する必要があることが分かった。

【0113】〔第4の実施例〕本発明者らは、反応工程で生成されるスラリー状BaTiO<sub>3</sub>に超音波を照射し、粉末性状を調べた。

【0114】すなわち、まず、100℃の蒸気を循環させた加熱容器に水150mlを投入し、60℃の加熱水を準備した。次いで、合成反応で生成されるBaTiO<sub>3</sub>のBaとTiとのモル比Ba/Tiが1.003となるように、比表面積Swが300m<sup>2</sup>/gのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>98.067gとBa(OH)<sub>2</sub>185.318gを前記加熱水に投入した。そしてこれによりBa(OH)<sub>2</sub>は発熱を伴いながら合成反応を開始し、スラリー状BaTiO<sub>3</sub>が作製される。

【0115】次いで、マグネティックスターラを使用して該スラリー状BaTiO<sub>3</sub>を攪拌する一方、超音波照射装置のホーンを前記スラリー状溶液に浸漬し、周波数16kHzの超音波を前記スラリー状BaTiO<sub>3</sub>に照

射した。

【0116】次いで、第2の実施例と略同様、卓上型サンドミルを使用してスラリーを作製し、その後、スラリーを排出して200℃に加熱したオープン中に搬送し、該オープン中で水分を蒸発乾燥させ、固形物状BaTiO<sub>3</sub>（200℃乾燥品）を作製した。

【0117】尚、得られたBaTiO<sub>3</sub>粉末中のBaとTiとのモル比Ba/TiをXRFで測定したところ0.9998であった。

【0118】次に、XRDでX線回折を行い、異相生成の有無を調べた。

【0119】図14はX線回折の測定結果を示す特性図であって、横軸は回折角2θ(°)、縦軸は強度(任意\*

\*単位)である。

【0120】この図14から明らかなように、BaTiO<sub>3</sub>中にはBa<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>等の異相が生成されず、したがって仮焼前の段階で高純度な固形物状BaTiO<sub>3</sub>を得ることのできる事が確認された。

【0121】次いで、本発明者らは、第2の実施例と同様、前記X線回折の結果に基づいて軸比c/aを算出し、さらに、200℃乾燥品である固形物状BaTiO<sub>3</sub>についてBET法で比表面積Swを測定し、該比表面積Swから比表面積球相当径Dを算出した。

【0122】表2はその測定結果を示す。

【0123】

【表2】

	モル比 A/B	軸比 c/a	比表面積Sw (m <sup>2</sup> /g)	比表面積球相当径D (nm)
200℃乾燥品	0.9998	1.0000	64.08	15.6

この表2から明らかなように、超音波照射を経て生成された200℃乾燥品は、比表面積Swが64.08m<sup>2</sup>/gで比表面積球相当径Dが15.6nmと小さく、超音波照射をしなかった第2の実施例の200℃乾燥品(表1参照)に比べ、より一層の微粒化が可能であり、また軸比c/aも1.000と立方晶系であることが確認された。

【0124】〔第5の実施例〕第2の実施例と同様にして温度200℃に加熱したオープンで水分を蒸発乾燥させて得られたBaTiO<sub>3</sub>を溶媒としてのイソプロピルアルコールと共に、ボールミルに投入して10時間湿式粉砕処理を行ない、BaTiO<sub>3</sub>をイソプロピルアルコ※

※ール中に分散させた。そして、温度200℃に加熱したオープンで水分を蒸発乾燥し、固形物状にした後、温度900℃、950℃、1000℃で夫々2時間焼成処理を施し、BaTiO<sub>3</sub>粉末(仮焼品)を得た。

【0125】次に、本発明者らは、200℃乾燥品(未仮焼品)及び仮焼品について、第2の実施例と同様、軸比c/a、比表面積Sw、比表面積球相当径Dを測定した。

【0126】表3はその測定結果を示す。

【0127】

【表3】

仮焼温度 (℃)	モル比 A/B	軸比 c/a	比表面積Sw (m <sup>2</sup> /g)	比表面積球相当径D (nm)
未仮焼 (200℃乾燥品)	0.998	1.0000	55.2	18.1
900	0.998	1.0080	7.53	133
950	0.998	1.0092	4.90	204
1000	0.998	1.0098	3.25	308

表3から明らかなように、950℃以上で仮焼することにより、分散工程を経ない第2の実施例(表1)に比べ、比表面積Swは小さくなるものの、軸比c/aが向上することが分かった。

【0128】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る複合酸化物粉末の製造方法は、一般式ABO<sub>3</sub>で示されるペロブスカイト構造を有する複合酸化物粉末を製造する複合酸化物粉末の製造方法であって、結晶水を含有したAサイト成分を構成する元素の水酸化物を加熱して該Aサイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒子からなるBサイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むので、良好な結晶性を有し且つ

微粒の複合酸化物を低価格で得ることができる。

【0129】また、前記水酸化物を水酸化バリウム8水和物とし、前記酸化物粉末を酸化チタン粉末とすることにより、低価格で上述した所望のBaTiO<sub>3</sub>を得ることができる。

【0130】また、Aサイト元素を構成する元素の水酸化物無水塩と、前記水酸化物が結晶水を含有した場合における該結晶水と同等の水量とを混合してAサイト成分を含有した溶解液を生成する溶解液生成工程と、所定の超微粒子からなるBサイト成分を構成する元素の酸化物粉末と前記溶解液とを反応させて反応合成物を生成する反応工程とを含むようにしても、上述と同様の作用効果を得ることができる。

【0131】この場合も前記水酸化物を水酸化バリウム

無水塩とし、前記酸化物粉末を酸化チタン粉末とすることにより、上述と同様、低価格で所望の $\text{BaTiO}_3$ を得ることができる。

【0132】また、前記所定の超微粒子は、比表面積が $250\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、異相が少なく所望の超微粒且つ結晶性に優れた複合酸化物を製造することができる。

【0133】さらに、前記Aサイト成分と前記Bサイト成分との比 $A/B$ が、モル比で $0.990\sim 1.010$ となるように、前記水酸化物及び前記酸化物粉末の秤量を調整することにより、複合酸化物中への不純物の混入を極力回避した高純度な複合酸化物粉末を製造することができる。

【0134】また、前記反応工程は、大気圧下で実行することができるので、大規模な特殊装置を要することもなく、所望の複合酸化物粉末を低価格で製造することができる。

【0135】また、前記反応工程が、超音波を照射する照射工程を含むことにより、仮焼前段階で比表面積が $60\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ からなるより一層微粒化された反応合成物を生成することができる。

【0136】また、本発明の製造方法が、前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程を含むので、結晶性に優れた立方晶系複合酸化物粉末から仮焼により結晶系が転移して結晶性に優れた正方晶系複合酸化物粉末を製造することができる。

【0137】また、本発明の製造方法は、前記反応合成物を溶媒に分散する分散工程と、該分散工程で分散された前記反応合成物を仮焼して前記複合酸化物を製造する仮焼工程とを含むことにより、仮焼することにより、軸\*

\*比 $c/a$ をより一層向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る複合酸化物の製造方法の一実施の形態を示すブロック工程図である。

【図2】本発明の $\text{BaTiO}_3$ の合成経路(1)を示す図である。

【図3】本発明の $\text{BaTiO}_3$ の合成経路(2)を示す図である。

【図4】 $\text{BaTiO}_3$ の合成反応過程において、反応を開始してから5分後の結晶状態を示すTEM写真である。

【図5】 $\text{BaTiO}_3$ の合成反応過程において、反応を開始してから30分後の結晶状態を示すTEM写真である。

【図6】 $\text{BaTiO}_3$ の合成反応過程において、反応を開始してから30分後の結晶状態を示すTEM写真である。

【図7】 $\text{BaTiO}_3$ の未仮焼品(200℃乾燥品)のSEM写真である。

【図8】 $\text{BaTiO}_3$ の900℃仮焼品のSEM写真である。

【図9】 $\text{BaTiO}_3$ の950℃仮焼品のSEM写真である。

【図10】 $\text{BaTiO}_3$ の1000℃仮焼品のSEM写真である。

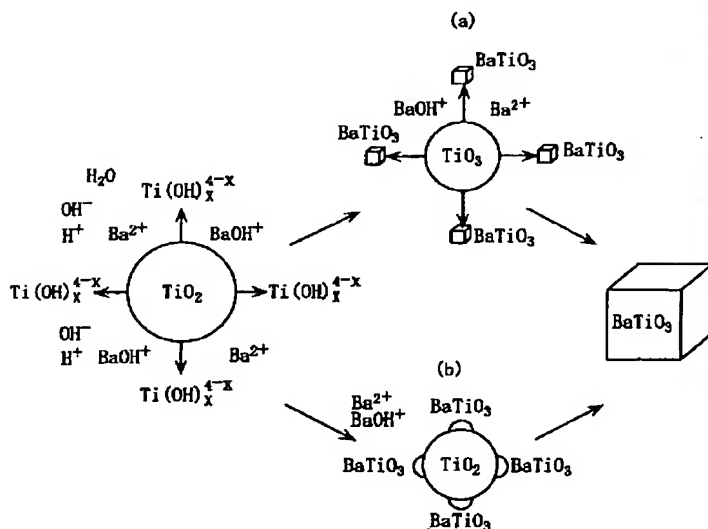
【図11】第2の実施例におけるX線回折線図である。

【図12】本発明実施例の $\text{BaTiO}_3$ 粉末の粒径と軸比 $c/a$ との関係を比較例と共に示した特性図である。

【図13】第3の実施例におけるX線回折線図である。

【図14】第4の実施例におけるX線回折線図である。

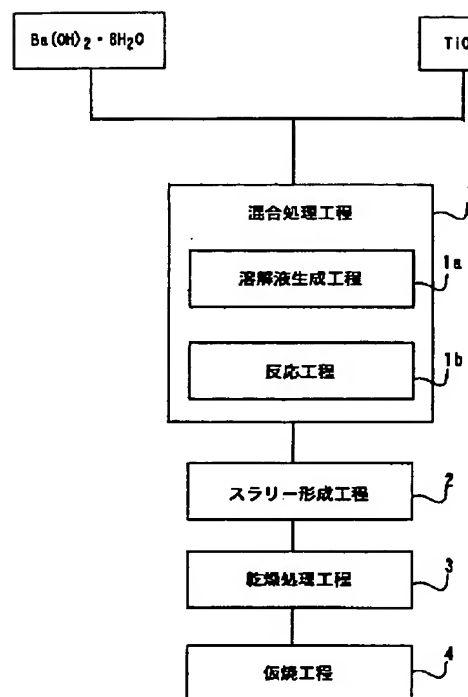
【図2】



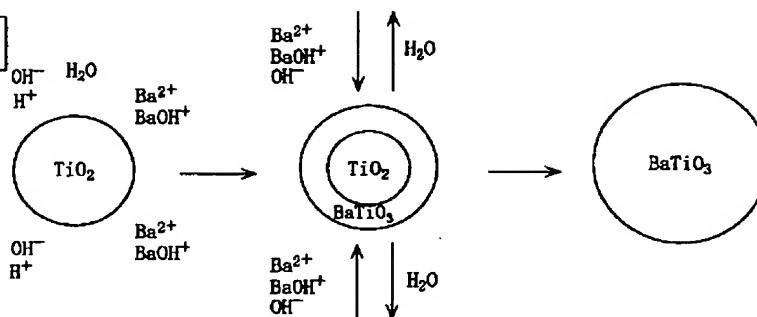
【図4】



【図1】



【図3】



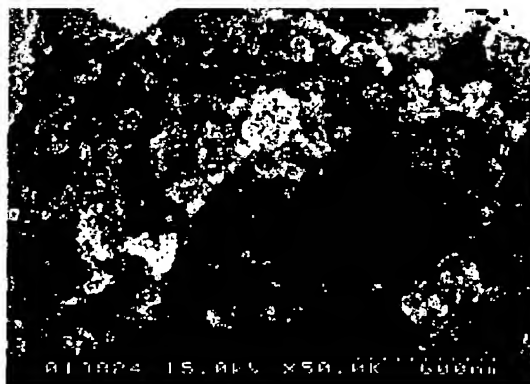
【図6】



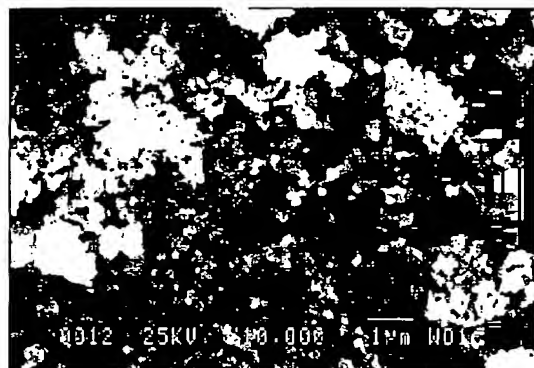
【図5】



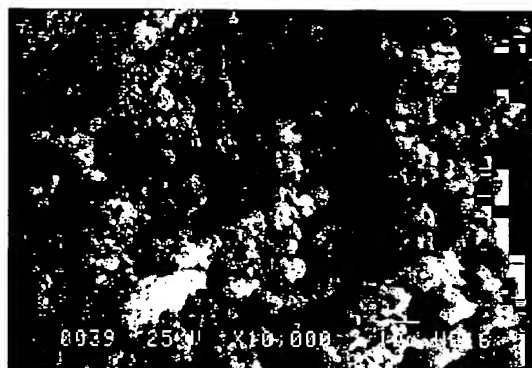
【図7】



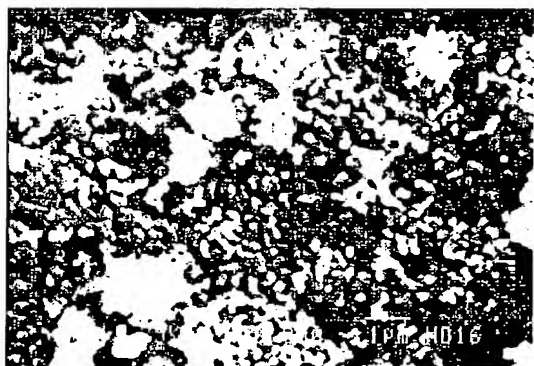
【図 8】



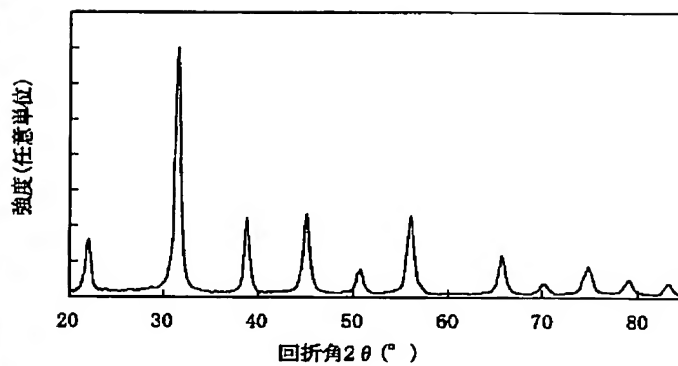
【図 9】



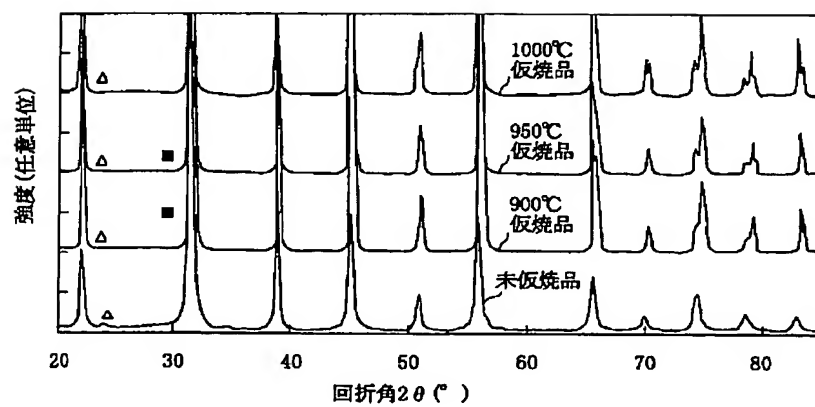
【図 10】



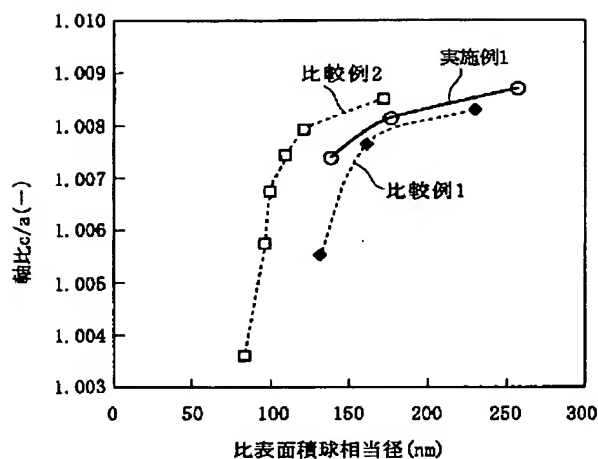
【図 14】



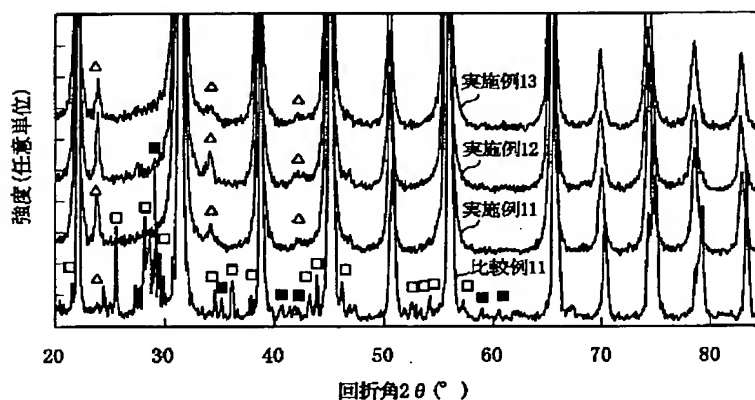
【図 11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 殿垣 智久  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72)発明者 小嶋 勝  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 田中 謙次  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
Fターム(参考) 4G047 CA07 CB05 CC02 CD03 CD08  
5E001 AB03 AE02 AE03 AF06 AH01  
AH05 AH09 AJ02  
5E082 AA01 AB03 BB07 EE35 FF05  
FG04 GG10 PP03